

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-133984

(43)Date of publication of application : 18.05.2001

(51)Int.Cl.

G03F 7/11  
H01L 21/027

(21)Application number : 11-311095

(71)Applicant : SHIN ETSU CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 01.11.1999

(72)Inventor : HATAKEYAMA JUN

## (54) ANTIREFLECTION FILM MATERIAL AND PATTERN FORMING METHOD

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a water-soluble antireflection film material containing an alkylamine or an alkanolamine in which part or all of the hydrogen atoms of the hydrocarbon group have been substituted by fluorine.

SOLUTION: The antireflection film material forms a minute resist pattern with high dimensional accuracy, high accuracy of alignment and good reproducibility.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

21.04.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2001-133984  
(P2001-133984A)

(43) 公開日 平成13年5月18日 (2001.5.18)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームト* (参考)
G 0 3 F 7/11	5 0 1	G 0 3 F 7/11	5 0 1 2 H 0 2 5
H 0 1 L 21/027		H 0 1 L 21/30	5 7 4 5 F 0 4 6
			5 7 5

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願平11-311095

(22) 出願日 平成11年11月1日 (1999. 11. 1)

(71) 出願人 000002060

信越化学工業株式会社

東京都千代田区大手町二丁目6番1号

(72) 発明者 畠山 潤

新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1

信越化学工業株式会社合成技術研究所内

(74) 代理人 100079304

弁理士 小島 隆司 (外1名)

Fターム(参考) 2H025 AA02 AA03 AB16 AC08 AD03

BE00 BG00 DA20 DA34 FA17

5F046 PA01

(54) 【発明の名称】 反射防止膜材料及びパターン形成方法

(57) 【要約】

【解決手段】 炭化水素基の水素原子の一部又は全部がフッ素置換されたアルキルアミン又はアルカノールアミンを含むことを特徴とする水溶性反射防止膜材料。

【効果】 本発明の光反射防止膜材料は、微細で寸法精度及び合わせ精度が高く、再現性よくレジストパターンを形成し得る。

## 【特許請求の範囲】

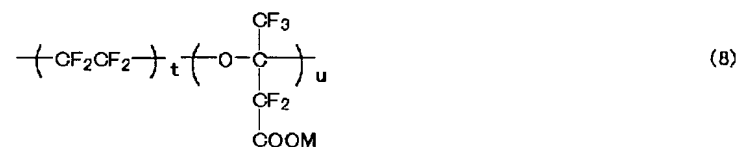
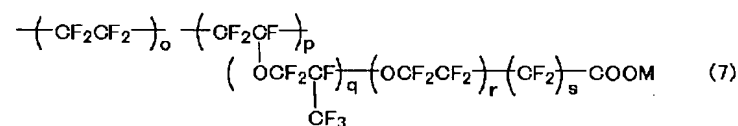
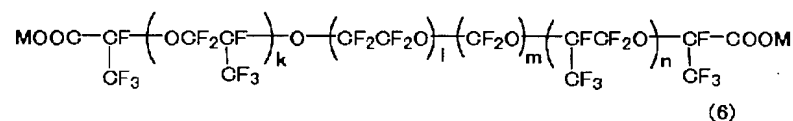
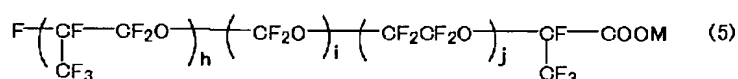
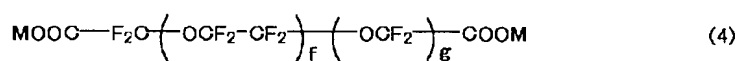
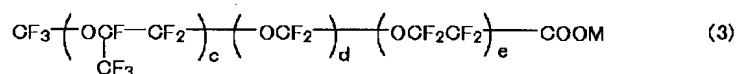
【請求項 1】 炭化水素基の水素原子の一部又は全部がフッ素置換されたアルキルアミン又はアルカノールアミンを含むことを特徴とする水溶性反射防止膜材料。

【請求項 2】 請求項 1 記載のフッ素置換されたアルキルアミンあるいはアルカノールアミンをカウンターカチ

オンとして含むパーフルオロ化合物を主成分とすることを特徴とする水溶性反射防止膜材料。

【請求項 3】 パーフルオロ化合物が下記一般式 (1) ~ (16) で示されるものから選ばれる請求項 2 記載の水溶性反射防止膜材料。

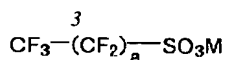
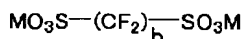
【化 1】



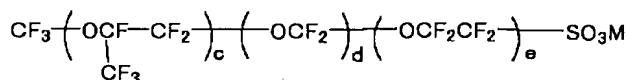
【化 2】

(3)

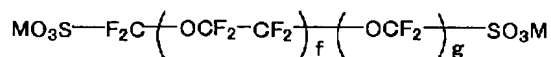
特開 2001-133984

4  
(9)

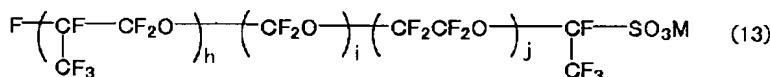
(10)



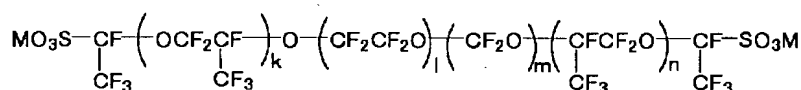
(11)



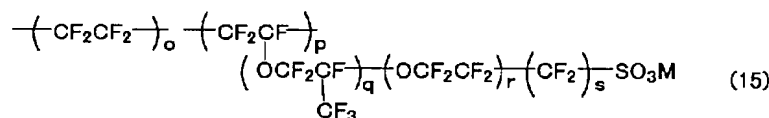
(12)



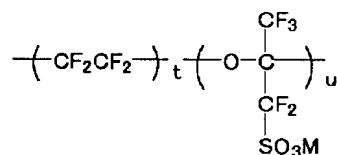
(13)



(14)



(15)



(16)

(式中、a, bは0~20の整数、c, d, e, f, g, h, i, j, k, l, m, nは0~15の整数、o, tは0~100, p, uは1~100, q, r, sは0~15の整数、Mは炭素数1~20の1価炭化水素基の水素原子の一部又は全部がフッ素置換されたアルキルアミンあるいはアルカノールアミンを示す。)

【請求項4】 フォトレジスト層の上層として請求項1, 2又は3記載の光反射防止膜材料からなる光反射防止層を形成し、この光反射防止層を介して上記レジスト層を露光した後上記光反射防止層を除去することを特徴とするパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、特にフォトレジストを用いたフォトリソグラフィにおいて、凹凸のある基盤上にも高精度の微細加工を可能にする光反射防止膜材料及びこれを用いてレジストパターンを形成する方法に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 近年、LSIの高集積化と高速度化に伴い、パターンルールの微細化が求められている中、現在汎用技術として用いられている光露光では、光源の波長に由来する本質的な解

像度の限界に近づきつつある。

【0003】 レジストパターン形成の際に使用する露光光として、水銀灯のg線(436nm)もしくはi線(365nm)を光源とする光露光が広く用いられており、更なる微細化のための手段として、露光光を短波長化する方法が有効とされてきた。このため、64Mビット(加工寸法が0.25μm以下)DRAM(ダイナミック・ランダム・アクセス・メモリー)の量産プロセスには、露光光源としてi線(365nm)に代わって短波長のKrFエキシマレーザー(248nm)が利用されるようになった。しかし、更に微細な加工技術(加工寸法が0.2μm以下)を必要とする集積度256M及び1G以上のDRAMの製造には、より短波長の光源が必要とされ、特にArFエキシマレーザー(193nm)を用いたフォトリソグラフィが検討されてきている。

【0004】 KrFリソグラフィの初期の段階において、色消しレンズ、あるいは反射光学系などと、ブロードバンド光との組み合わせのステッパーが開発された。しかしながら、色消しレンズあるいは非球面の反射光学系の精度が十分でなかったことから、単色光と屈折光学系レンズの組み合わせが主流になった。ここで、半波長露光において、入射する光と、基盤からの反射光とが

干渉し、定在波を発生することは古くからよく知られた現象である。定在波は、パターン線の幅などの寸法変動や、形状の崩れなどを引き起こした。

【0005】一方、コヒーレントな単色光の使用は、短波長化と共に定在波やハレーションを更に増幅させた。

【0006】従来、定在波を抑える方法として、レジスト材料に吸光剤を入れる方法、レジスト層上面（ARC OR法、特開昭62-62520号、特開昭62-62521号、特開昭60-38821号公報）や基盤面に反射防止膜を敷く方法（BARC法、特開昭62-159143号公報）が提案された。ARCOR法はレジスト層上部に透明な反射防止膜を形成し、露光後剥離する工程を含む方法であり、その簡便な方法で微細かつ高精度及び合わせ精度の高いパターンを形成する方法である。反射防止膜として低屈折率材料のパールオロアルキル化合物（パールオロアルキルポリエーテル、パールオロアルキルアミン）を用いると、レジスト-反射防止膜界面の反射光が大幅に低減し、寸法精度が向上する。

【0007】しかし、上記パールオロアルキル化合物は、有機物との相溶性が低いことから、塗布膜厚を制御するための希釈液にはフロンなどが用いられているが、周知の通りフロンは現在環境保全の観点からその使用が問題となっている。また、上記化合物は均一な成膜性に問題があり、反射防止膜としては十分であるとはいえなかった。また、フォトレジスト層の現像前に、反射防止膜をフロンで剥離しなければならなかった。そのため、従来装置に反射防止膜剥離用のシステムの増設をしなければならず、フロン系溶剤のコストがかなりかさむなどと実用面でのデメリットが大きかった。

【0008】従来装置に増設なしで反射防止膜の剥離を行おうとすると、現像ユニットを使って剥離を行うのが最も望ましい。フォトレジストの現像ユニットで用いられる溶液は、現像液であるアルカリ水溶液と、リンス液である純水であるので、これらの溶液で容易に剥離できる反射防止膜材料が望ましいといえる。そのため、数多くの水溶性の反射防止膜材料及びこれらを用いるパターン形成方法が提案された。例えば特開平6-273926、6-289620、7-160002、7-181684、7-234514、7-295210、7-333855、8-44066、8-95253、8-179509、8-292562、8-320569、9-50129、9-90615、9-236915、9-258452、9-258453、9-291228、9-325500、10-3001、10-17623、10-69091、11-124531号公報、特許第2643056、2878150、2803549号公報が例示される。

【0009】ここで、定在波を0にするための上層反射防止膜の屈折率は、レジスト層の屈折率の平方根が理想

的である。KrFで用いられているポリヒドロキシシレン系のレジスト層の屈折率は1.8であるため、理想値が1.34である。ArFに用いられている脂環族系レジスト層は、芳香環がなくなるため、一般的に芳香族系ポリマーに比べて屈折率が低下する。例えば、ポリアクリレートでは1.6となり、理想値が1.27にまで低下する。このような低い屈折率を持つ材料は、テフロン系の材料に限定されるが、上層反射防止膜はアルカリ現像時に剥離が可能な方がプロセス的に有利であるため、前述の通り、水溶性材料であることが必要となる。しかし、非常に疎水性の高いパーフルオロ系材料を水溶性にするために、親水性置換基を導入すると、屈折率が増加し、従来のものでは、KrFでは1.42前後、ArFにおいては1.5前後の値が限界であった。従って、KrFリソグラフィで、0.20μm以下のパターンニングでは、吸光剤と上層反射防止膜の組み合わせだけでは定在波の影響を抑えて寸法を制御することができなくなっている。ArFリソグラフィにおいては、前記理由により、現状では、上層反射防止膜の効果は殆ど期待できず、KrFにおいても今後更なる線幅の縮小により線幅の管理が厳しくなってくると、更なる屈折率の低下が必要になってくると考えられる。

【0010】レジスト上層の反射防止膜に対して、下層に設ける反射防止膜は、高い反射防止効果を得ることができる。下地の反射防止膜は、その下がp-SiやAlなどの高反射基盤の場合では、最適な屈折率（n値）、吸光係数（k値）の材料を適切な膜厚に設定することによって、基盤からの反射を1%以下に低減でき、極めて大きな効果を発揮することができる。例えば、レジスト層の屈折率が1.8として、露光波長248nm、n1.5、k0.55、膜厚55nmに設定すると、反射率を0.5%以下にできる。しかしながら、下地に段差がある場合は、段差上で反射防止膜の膜厚が大きく変動する。下地の反射防止効果は、光の吸収だけでなく、干渉効果も利用しているため、干渉効果が強い50~60nmの第一底辺はそれだけ反射防止効果も高いが、膜厚の変動によって大きく反射率が変動する。反射防止膜材料に用いるベースポリマーの分子量を上げて段差上での膜厚変動を抑えたコンフォーマル性を高めた材料も提案されている（特開平10-69072号公報）が、ベースポリマーの分子量が高くなると、スピコート後のピンホールが発生し易くなる問題や、濾過できなくなるといった問題が生じ、また、コンフォーマル性が発揮できるのは比較的高さの低い段差に限定されるといったこともあり、万能ではない。

【0011】そこで、反射防止膜の膜厚を上げて、膜厚変動による反射率の変動が比較的小さい膜厚（80nm以上）を採用する方法が一般的に採られる。また、反射防止膜の下地がシリコン酸化膜や窒化膜などの透明膜で、更にその透明膜の下に段差がある場合、透明膜の表

面がCMPなどで平坦化されていたとしても、反射が高くなる部分が出現する。この場合も、反射率を安定化するために、前述と同様反射防止膜の膜厚を80nm以上の厚膜にする必要がある。しかしながら、下地の反射防止膜を80nm以上に設定すると、反射率が上昇し、最大4%の反射が起きる。0.20μm以下の超微細加工の寸法制御においては反射率を少なくとも2%以下にしなければならず、下地の反射防止膜だけでは限界が生じている。しかしながら、上層の反射防止膜との併用で更に低減できると考えられ、上層反射防止膜の屈折率の更なる低下が要求されているのである。

【0012】更に、上層反射防止膜は、本来の反射防止膜としての機能だけでなく、露光後の環境遮断膜としての機能、あるいは現像液との親和性を上げることによって現像欠陥を防止するといった機能も有しており、今後ますます重要な材料になってくると思われる。

【0013】ArF用の反射防止膜としては、前述の屈折率の問題だけでなく、透過率の問題がある。本発明者らが種々検討した結果、KrF用に開発された反射防止膜の殆どがArF光に対して強い吸収があることがわかった。

【0014】上層反射防止膜に強い吸収があれば、下層レジストに光が到達しないため、感度が低下するという問題が生じる。フェニル基などの芳香族や、ビニル基などの不飽和炭化水素基がArF光に対して強い吸収を持つことは知られているが、カルボン酸アミドなども強い吸収を持つ。このため、親水性置換基としてカルボン酸のアミン塩や、カルボン酸アミドを含むフッ素系界面活性剤あるいはフッ素系ポリマーを添加し屈折率を下げているもの、あるいはポリビニルピロリドンバインダーポリマーとして使っているものはArFには使えないことを知見した。

【0015】また、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイドや、アルコール、アミンなどを親水性基として使うことも考えられるが、アミンはレジストから発生した酸と中和して、T-トッププロファイルになり、他のものはレジストと混合してミキシングを起してしまった。

【0016】本発明は上記事情に鑑みなされたもので、微細で寸法精度及び合わせ精度が高く、簡便でかつ環境問題もなく、生産性が高く、再現性よくレジストパターンを形成するための光反射防止膜材料及びこれを用いたレジストパターンの形成方法を提供することを目的とする。

【0017】

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】本発明者らは、上記目的を達成するため鋭意検討を行った結果、フッ素化アルキルアミン又はアルカノールアミン、特にフッ素化アルキルアミン又はアルカノールアミンをカウンターカチオンとして含むパーフルオロ化合物

を含む光反射防止膜を使用することにより、入射光の損失なしにレジスト層表面での反射光を低減し、かつレジスト層での光多重反射干渉によるパターン寸法精度の低下を防止し得、しかも、水、あるいはアルカリ現像液で剥離も簡便に行うことができることを知見した。即ち、本発明者らの検討によると、更なる屈折率の低下と、ArFエキシマレーザにおける透明性向上のためパーフルオロアミンを親水性置換基のカウンターカチオンとして添加するのが効果的であることがわかった。カルボン酸アミドやカルボン酸のアミン塩は、前述の通り193nmに強い吸収を持つが、カルボン酸のパーフルオロアミン塩は吸収が小さく、また、フッ素含有量が増えることによって、屈折率が低下することを知見し、本発明をなすに至った。

【0018】従って、本発明は、半導体素子などの製造工程における微細加工に用いられる反射防止膜材料のベース樹脂として好適な、側鎖にスルホニル基を持つ水溶性ポリパーフルオロアルキル材料を含む水溶性反射防止膜材料、及び遠紫外線、KrFエキシマレーザ光(248nm)、ArFエキシマレーザ光(193nm)などの高エネルギー線を露光光源として用いる際に好適なパターン形成方法に関するもので、(1)炭化水素基の水素原子の一部又は全部がフッ素置換されたアルキルアミン又はアルカノールアミンを含むことを特徴とする水溶性反射防止膜材料、(2)上記フッ素置換されたアルキルアミンあるいはアルカノールアミンをカウンターカチオンとして含むパーフルオロ化合物を主成分とすることを特徴とする水溶性反射防止膜材料、(3)フォトリジスト層の上層として上記光反射防止膜材料からなる光反射防止層を形成し、この光反射防止層を介して上記レジスト層を露光した後に上記光反射防止層を除去することを特徴とするパターン形成方法を提供する。

【0019】以下、本発明につき更に詳しく説明する。本発明の水溶性反射防止膜材料は、炭化水素基の水素原子の一部又は全部がフッ素置換されたアルキルアミン又はアルカノールアミンを含むものであり、特にこのフッ素置換されたアルキルアミン又はアルカノールアミンをカウンターカチオンとして含むパーフルオロ化合物を主成分とすることが好ましい。

【0020】上記アルキルアミン、アルカノールアミンとしては、1価炭化水素基、特にアルキル基として炭素数1~20、特に1~10を持つものが好ましく、またアミンは1級、2級、3級のいずれであってもよい。フッ素置換されたアルキルアミン、アルカノールアミンの具体例としては、パーフルオロトリエチルアミン、パーフルオロトリエタノールアミン、パーフルオロトリプロピルアミン、パーフルオロトリブチルアミン、パーフルオロペンチルアミン、トリフルオロエチルアミン、トリフルオロプロピルアミン、4,4,4-トリフルオロ-Dレーバリン、5,5,5-トリフルオロ-Dレーウ

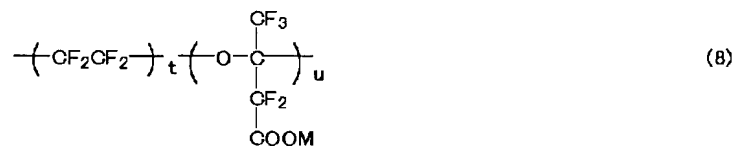
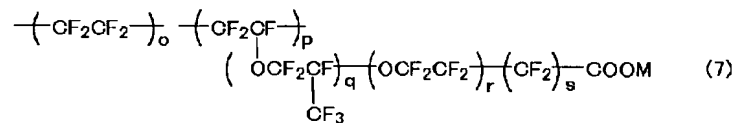
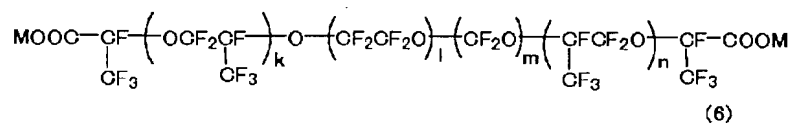
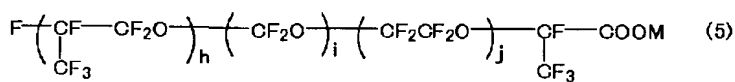
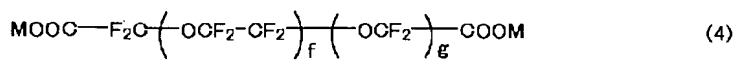
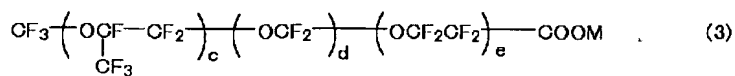
シンなどが挙げられる。

\*【0022】

【0021】上記パーフルオロ化合物としては、下記一

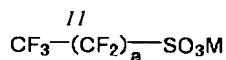
【化3】

般式(1)～(16)で示されるものが挙げられる。 \*



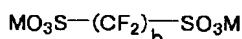
【0023】

【化4】

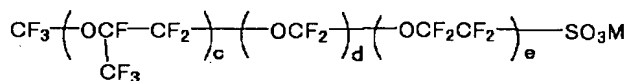


12

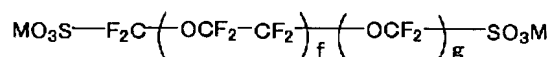
(9)



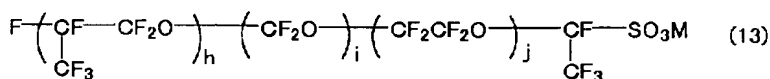
(10)



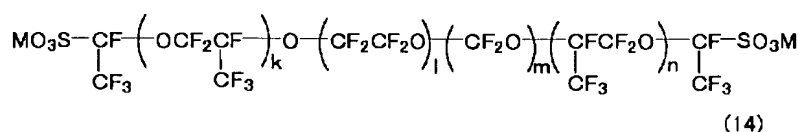
(11)



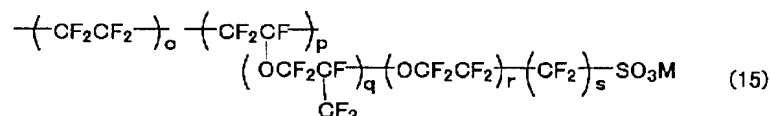
(12)



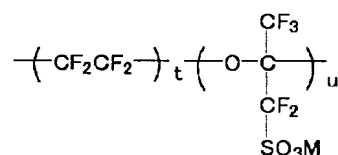
(13)



(14)



(15)



(16)

(式中、a, bは0~20の整数、c, d, e, f, g, h, i, j, k, l, m, nは0~15の整数、o, tは0~100、p, uは1~100、q, r, sは0~15の整数、Mは炭素数1~20の1価炭化水素基の水素原子の一部又は全部がフッ素置換されたアルキルアミンあるいはアルカノールアミンを示す。)

【0024】ここで、Mは、炭素数1~20の1価炭化水素基、特にアルキル基の水素原子の一部又は全部がフッ素置換されたアルキルアミン又はアルカノールアミンを示し、上記したものが例示される。

【0025】また、式(1)、(2)、(9)、(10)において、a, bは0~20、特に3~15の整数、式(3)、(11)において、c, d, eは0~15、特に0~10の整数であり、c+d+eは1~10、特に1~8であることが好ましい。式(4)、(12)において、f, gは0~15、特に0~10の整数であり、f+gは1~10、特に1~8であることが好ましい。式(5)、(13)において、h, i, jは0~15、特に0~10の整数であり、h+i+jは1~10、特に1~8であることが好ましい。式(6)、(14)において、k, l (エル), m, nは0~15、特に0~10の整数であり、k+l+m+nは1~10、特に1~8であることが好ましい。

【0026】式(7)、(15)及び(8)、(16)のポリマーにおいて、p=1としたときにoは0~50、特に0~30の整数であり、q, r, sは0~15、特に0~10の整数であり、q+r+sは1~20、特に1~10であることが好ましい。uを1とした場合、tは0~100、好ましくは0~50、更に好ましくは0~30である。

【0027】なお、Mのフッ素化されたアルキルアミン、アルカノールアミンは、一般式(1)~(16)で示されるパーフルオロ化合物のカルボキシル基あるいはスルホン酸基1モルに対して0.01~10モル添加することが望ましい。

【0028】本発明の反射防止膜材料は、成膜性を向上させるために各種の水溶性ポリマー、例えばポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンオキシド、アミロース、デキストラン、セルロース、プルランなどを上記パーフルオロ化合物100重量部に対して0~300重量部添加することは任意である。

【0029】本発明の反射防止膜材料には、塗布性を向上させるために慣用されている界面活性剤を添加することができる。なお、その添加量は、本発明の効果を妨げない範囲で通常量とすることができる。



【0030】ここで、界面活性剤としては、パーフルオロアルキルポリオキシエチレンエタノール、フッ素化アルキルエステル、パーフルオロアルキルアミノオキサイド、含フッ素オルガノシロキサン系化合物等が挙げられる。例えばフロラード「FC-430」、「FC-431」（いずれも住友スリーエム（株）製）、サーフロン「S-141」、「S-145」、「S-381」、「S-383」（いずれも旭硝子（株）製）、ユニダイン「DS-401」、「DS-403」、「DS-451」（いずれもダイキン工業（株）製）、メガファック「F-8151」、「F-171」、「F-172」、「F-173」、「F-177」（いずれも大日本インキ工業（株）製）、「X-70-092」、「X-70-093」（いずれも信越化学工業（株）製）等を挙げることができる。好ましくは、フロラード「FC-430」（住友スリーエム（株）製）、「X-70-093」（信越化学工業（株）製）が挙げられる。

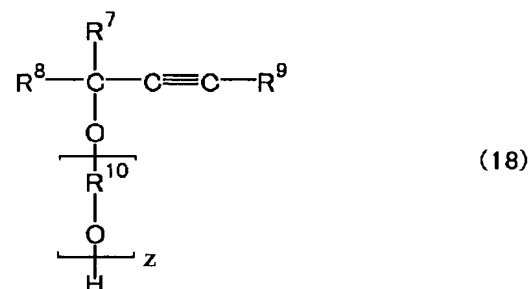
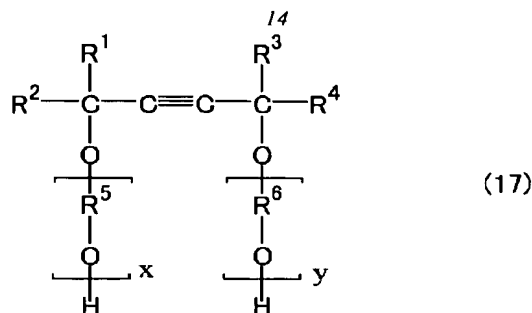
【0031】また、水溶性反射防止膜材料は、泡を発生し易く、マイクロバブルと呼ばれるミクロン単位の微細な泡がパターン欠陥を発生させるといわれている。マイクロバブルを低減させるためには、消泡剤を添加する方法が一般的である。水溶液用の消泡剤としては、大豆油、コーン油、オリーブ油、アマニ油、ヒマシ油、ラード油などの天然油脂類、アミルアルコール、オクチルアルコールなどの長鎖アルコール類、シリコーン樹脂類などが一般的に知られているが、これらのものは、水和性が低い、あるいは全く水和しない材料である。前記材料は、消泡性に優れるが、水溶性材料に添加して、スピニングで成膜するときに、塗りムラが生じ、均一に成膜できない。スピニングにより均一に成膜するためには、水和性の高い消泡剤が必要である。本発明において、水和性の高い消泡剤として、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、n-ヘキシルアルコール、エチレングリコールなどのアルコール類、又は下記一般式（17）、（18）で示されるアセチレン系消泡剤を効果量用いることができる。

【0032】

【化5】

(8)

特開2001-133984



【0033】ここで、 $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$ ,  $\text{R}^4$ ,  $\text{R}^7$ ,  $\text{R}^8$ はそれぞれ同一又は異種の水素原子あるいは炭素数1~20のアルキル基、 $\text{R}^5$ ,  $\text{R}^6$ ,  $\text{R}^{10}$ は炭素数1~10のアルキレン基、 $x$ ,  $y$ ,  $z$ は0~20の整数である。

【0034】本発明の光反射防止膜材料を用いてレジストパターンを形成するためには、公知の方法を採用し得、例えば図1に示すリソグラフィ工程により行うことができる。まず、基盤1上層上にスピニング等の方法でフォトリソ層2を形成し（A）、場合によってはプリベークを行い、このフォトリソ層2の上に本発明の光反射防止膜材料をスピニング等の方法で塗布して、場合によっては更にプリベークを行い、光反射防止層3を形成する（B）。光反射防止層3に波長180~500nmの紫外線4を縮小投影露光法によりパターン形状に露光し、即ち図1（C）においてA部分を露光し、次いで光反射防止層3を除去し、現像液を用いて現像する方法によりレジストパターン5を形成することができる（D）。露光後、場合によってはポストエクスポージャーベーク（PEB）を行ってもよいが、レジスト層が化学増幅型レジスト層である場合は、PEB工程が必須となる。この場合、光反射防止層を除去後、PEBを行ってもよく、PEB後、光反射防止層を除去してもよい。

【0035】なお、光反射防止膜材料の希釈液としては、純水を使うことができる。更に、光反射防止層の除去は、通常のフォトリソ現像ユニットの利用が可能であり、純水でリンスすることができるし、PEB後の剥離であれば現像と同時に剥離することができる。

【0036】ここで、本発明の光反射防止膜の光低減効果について図2、3を参照して説明すると、図2に示す

ように、基盤 1 にレジスト層 2 を形成しただけでは、入射光  $I_0$  が空気-レジスト界面でかなりの反射  $I_{r1}$  が起こり、入射光量が損失すると共に、レジスト層 2 内に入った光がレジスト層-基盤界面で反射  $I_{r2}$  し、この反射光  $I_{r2}$  がレジスト層-空気界面で再度反射  $I_{r3}$  することが繰り返されるため、レジスト層で光多重反射干渉が生じる。

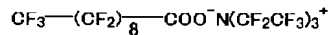
【0037】これに対して、図 3 に示すように、レジスト層 2 上に本発明の光反射防止膜 3 を形成することにより、入射光  $I_0$  の空気-光反射防止膜界面での反射  $I_{r4}$ 、光反射防止膜-レジスト層界面での反射  $I_{r5}$  を低減し得るので入射光量の損失が減少し、また  $I_{r6}$  と  $I_{r7}$  は光の位相が逆になるように光反射防止膜層 3 の膜厚が設定されているので、互いに弱め合い、レジスト層 2 内での光多重干渉が抑制される。

【0038】反射防止の原理から、レジストの露光光に対する屈折率を  $n$ 、露光光の波長を  $\lambda$  とすると、光反射防止膜の屈折率  $n'$  を  $\sqrt{n}$ 、その膜厚を  $\lambda/4n'$  の奇数倍に近づけるほど、反射率が低減し、定在波の影響を低減できる。

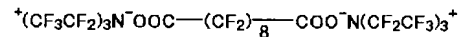
【0039】

【実施例】以下、実施例と比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。

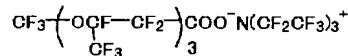
【0040】【実施例、比較例】下記に示す F1～F6、F9～F14 のフッ素化合物 1 g、分子量 80, 0 \*



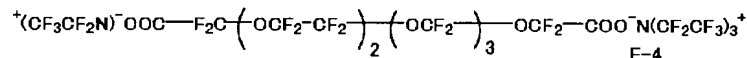
F-1



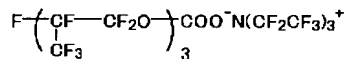
F-2



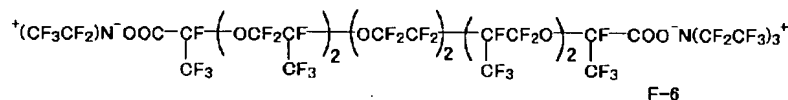
F-3



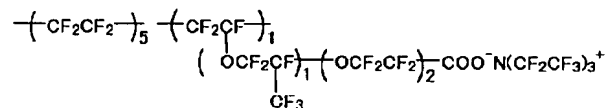
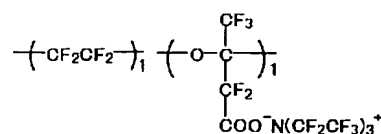
F-4



F-5



F-6

F-7  
Mw 100,000F-8  
Mw 800,000

【0043】

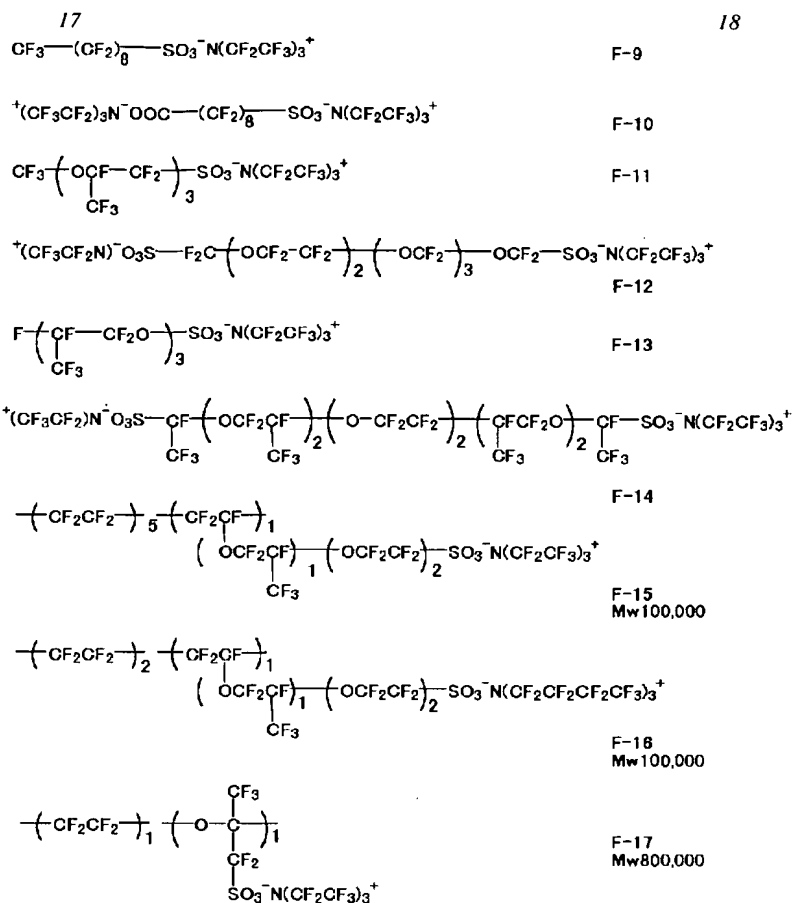
50 【化 7】

\*00, 鹼化度 60% のポリビニルアルコール 0.7 g を純水 40 g に十分溶解し、0.1  $\mu\text{m}$  サイズのフィルターで濾過して反射防止膜溶液を作成した。また、下記 F7, F8, F15, F16, F17 のフッ素高分子化合物 1 g を純水 40 g に十分溶解し、0.1  $\mu\text{m}$  サイズのフィルターで濾過して反射防止膜溶液を作成した。比較例としては、下記に示す F18～F23 のフッ素化合物 1 g、分子量 80, 000, 鹼化度 60% のポリビニルアルコール 0.7 g を純水 40 g に十分溶解し、0.1  $\mu\text{m}$  サイズのフィルターで濾過して反射防止膜溶液を作成した。更に、下記 F24, F25 で示されるフッ素高分子化合物 1 g を純水 40 g に十分溶解し、0.1  $\mu\text{m}$  サイズのフィルターで濾過して反射防止膜溶液を作成した。

【0041】次に、8 インチウェハー上にサンプル 1 をディスペンスし、はじめに 300 rpm で 3 秒間、その後 4,000 rpm で 20 秒間シリコンウェハーあるいは合成石英ウェハーを回転させ、膜厚 46 nm の反射防止膜を形成し、分光エリプソメトリで膜厚と屈折率、分光光度計で透過率を測定した。結果を表 1, 2 に示す。この結果より、本発明の反射防止膜材料は、KrF だけでなく、ArF においても高い透過率と、低い屈折率が確認できた。

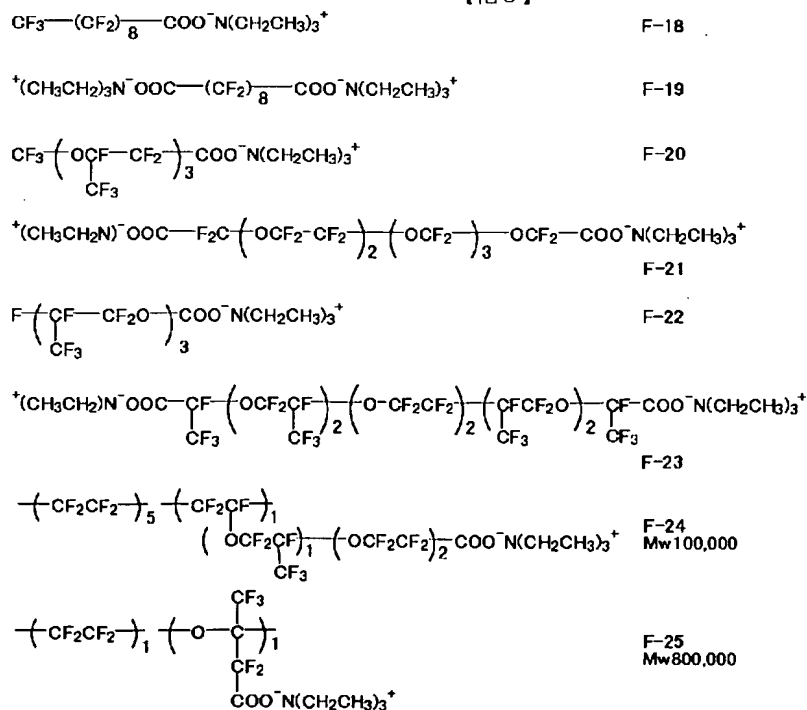
【0042】

【化 6】



【0044】

【化8】



【0045】

【表1】

反射防止用 フッ素材料	屈折率		透過率	
	248nm	193nm	248nm	193nm
F-1	1.40	1.56	98%	90%
F-2	1.41	1.58	98%	88%
F-3	1.38	1.50	98%	90%
F-4	1.41	1.58	98%	87%
F-5	1.39	1.50	98%	90%
F-6	1.39	1.50	98%	89%
F-7	1.37	1.49	98%	96%
F-8	1.38	1.50	98%	95%
F-9	1.40	1.57	98%	96%
F-10	1.42	1.59	98%	95%
F-11	1.38	1.50	98%	94%
F-12	1.40	1.56	97%	97%
F-13	1.38	1.51	97%	96%
F-14	1.39	1.50	98%	96%
F-15	1.33	1.42	98%	96%
F-16	1.32	1.41	98%	95%
F-17	1.32	1.42	98%	95%

【0046】

【表2】

反射防止用 フッ素材料	屈折率		透過率	
	248nm	193nm	248nm	193nm
F-18	1.43	1.60	98%	75%
F-19	1.44	1.62	98%	70%
F-20	1.43	1.55	98%	73%
F-21	1.46	1.65	98%	66%
F-22	1.43	1.56	98%	70%
F-23	1.44	1.53	98%	68%
F-24	1.42	1.52	98%	76%
F-25	1.41	1.53	98%	72%

【0047】次いで、KrFリソグラフィ用フォトレジストSEPR401（信越化学工業（株）製、膜透過率30%/μm）を、8インチのSi基盤上に回転数を

変えながらスピコートし、温度100℃、時間90秒の条件でプリベークした。その上にF16を用いた反射防止膜溶液をディスペンスし、はじめに300rpmで

3秒間、その後4,000rpmで20秒間ウェハーを回転させ、反射防止膜を形成した。

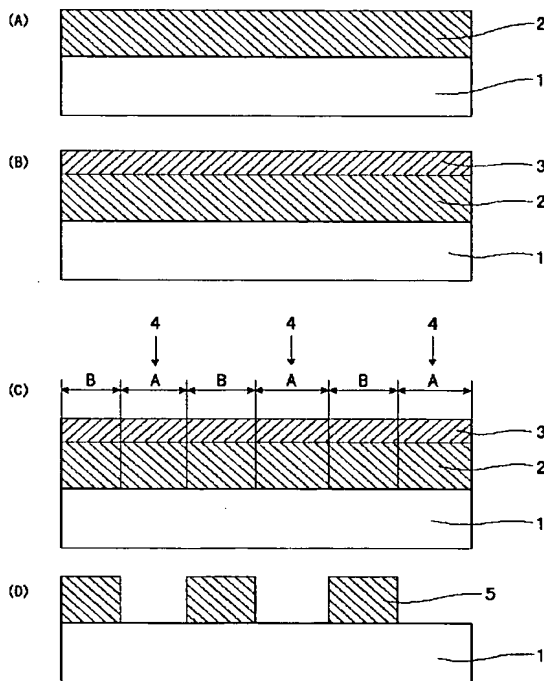
【0048】KrFエキシマレーザーステッパーでラインとスペース幅がそれぞれ0.20 $\mu$ mになるパターンを露光し、その後温度110℃、時間90秒でポストエクスポージャーベークし、テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド2.38重量%の現像液で温度23℃、時間60秒で静止パドル現像を行い、純水リンスを行った。結果を図4に示す。図4の結果より、本発明の反射防止膜材料を使うことにより、定在波による線幅の振幅を抑えることが可能であることが確認できた。

【0049】

【発明の効果】本発明の光反射防止膜材料は、微細で寸法精度及び合わせ精度が高く、再現性よくレジストパターンを形成し得る。

【図面の簡単な説明】

【図1】



【図1】光反射防止膜を利用したリソグラフィ工程の一説明図である。

【図2】光反射防止膜を用いない場合の入射光の反射状態の説明図である。

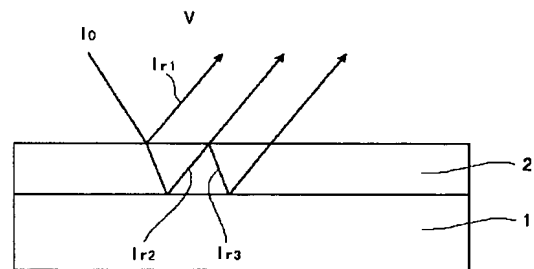
【図3】光反射防止膜を用いた場合の入射光の反射状態の説明図である。

【図4】光反射防止膜を用いた場合と用いない場合におけるレジスト層膜厚とレジスト線幅との関係を示すグラフである。

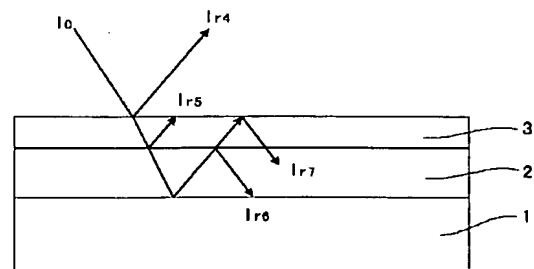
【符号の説明】

- 1 基盤
- 2 フォトリソレジスト層
- 3 光反射防止層
- 4 紫外線
- 5 レジストパターン

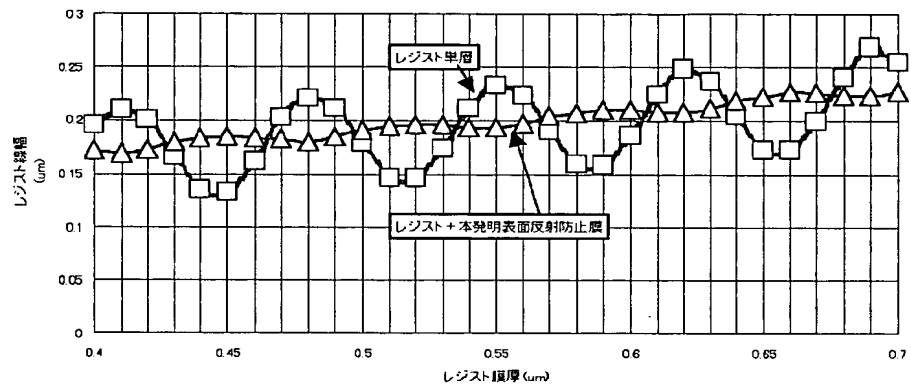
【図2】



【図3】



【図4】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**